



## 優先権主張の出願

西暦 1971 年 5 月 10 日 米

岡山県第 142,063 号  
岡山県第 142,063 号  
岡山県第 142,063 号

## 特許願( )

47.5.-2

特許庁長官殿

昭和年月日

1. 発明の名称 ケンキセイミングブロウソセイブツ
- 
- 嫌気性密封用組成物

新規請求の範囲に記載された発明の数 24

## 2. 発明者

住所 アメリカ合衆国 イリノイ州 ブロードビュー  
ウェスト エイティーンス 街 700

氏名 カズオ マナカ

(43) (告)

## 3. 特許出願人

住所(店舗) アメリカ合衆国 イリノイ州 ブロードビ  
ュー サウス エイティーンス アベニュー  
2910番氏名(名称) ブロードビュー ケミカル コーポ  
レーション

代表者 エー フレッド クリューガー

国籍 アメリカ合衆国

(43) (告)

4. 代理人 住所 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号 電話(代) 21-XXXX
- 
- 氏名(1466) 弁理士 中松潤之助

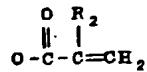
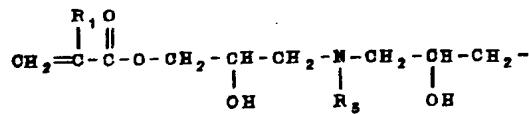
(ほか 3 名)

## 明細書

## 1. 発明の名称 嫌気性密封用組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. 空気中で保存性が長く、2つの表面に挟まれた場合に重合する能力を有すると共に下記の化学構造式：



(ただし  $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  は水素および低級アルキル基からなる群から選ばれ、 $\text{R}_3$  は低級アルキル、低級ヒドロキシアルキル、シアノ、および低級シアノアルキル基からなる群から選ばれる) を有する单量体と；

該单量体の 1 当量に対してもビニル有機酸の少なくとも 1 当量と；

空気が排除された 2 つの表面間に挟まれた該

(21) 特願昭 47-44190 (11) 特開昭 47-43043

(43) 公開昭 47.(1972)12.18 (全 11 頁)

審査請求 無

(19) 日本国特許庁

## ⑬ 公開特許公報

序内整理番号

(52) 日本分類

6342 48  
7202 4825(I)F8  
25(D)C142

单量体に重合を起させるのに十分な量で存在するセ-ブチルペニンジエート、セ-ブチルペ-アセテートおよびジ-セ-ブチルジペーフタレートから成る群から選ばれる重合開始剤と；空気中において 48.69°C (120°F) の温度で少なくとも 10 日間該組成物のゲル化を十分に防止し得る分量のトリヒドロキシベンゼン抑制剤と；および

1 時間以下の指固定時間 (finger-tight time) を生ずるのに十分な分量で存在するベンズヒドラジドおよびリ-アミノロダニンから成る群から選ばれる促進剤とからなることを特徴とする嫌気性密封用組成物。

2.  $\text{R}_3$  が低級アルキルであり、ビニル有機酸がアクリル酸および低級アルキルアクリル酸からなる群から選ばれるか 1 項に記載の密封用組成物。

3. 抑制剤がピロガロールであるか 2 項に記載の密封用組成物。

4. イニシエーターがセ-ブチルペニンジエートで

ある方 3 項に記載の密封用組成物。

5. 促進剤が N - アミノロダニンである方 4 項に記載の密封用組成物。

6. アクリル酸または低級アルキルアクリル酸と低級アルカノールとを反応させて調製したエステルからなる群から選ばれる安定剤を更に含む方 1 項に記載の密封用組成物。

7. エステルがメタクリル酸エステルである方 6 項に記載の密封用組成物。

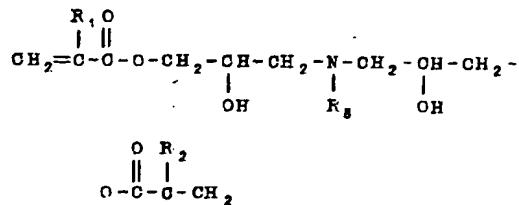
8. 更に粘度増加成分を含む方 1 項に記載の密封用組成物。

9. 粘度増加成分が炭素原子数 3 6 ~ 5 4 の二量体のおよび三量体の脂肪族有機酸およびこれらの混合物からなる群から選ばれる方 8 項に記載の密封用組成物。

10. 単量体およびビニル有機酸の重量を規準として約 10 % の分量までの水を更に含有している方 1 項に記載の密封用組成物。

11. ビニル有機酸が単量体の 1 モルに対して約 4 モル存在する方 1 項に記載の密封用組成物。

特開 昭47-43043 (2)  
12. 空気中で保存性が長くおよび 2 つの表面に挿された場合に重合する能力を有し、下記の化学構造式：



(ただし R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は水素および低級アルキル基からなる群から選ばれ R<sub>3</sub> は低級アルキル基である) を有する単量体と；

アクリル酸および低級アルキルアクリル酸とかなる群から選ばれる酸の少なくとも 1 当量と；空気が排除された 2 つの表面間に挿された該単量体に重合を起させるのに十分な分量で存在する t - プチルパーオンゾエート、 t - プチルパーアセテートおよびジ - t - プチルジパーオクレートから選ばれるイニシエーターと；

空気中ににおいて温度 48.89 °C (120 °F)

で少なくとも 10 日間該組成物のゲル化を防止するのに十分な分量のピロガロールと；

1 時間より短い指固定時間を生ぜしめるのに十分な分量のベンズヒトラジドおよび N - アミノロダニンからなる群から選ばれる促進剤と；および

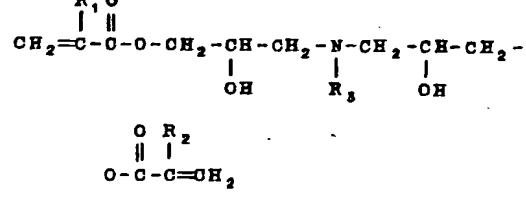
アクリル酸または低級アルキルアクリル酸と低級アルカノールとの反応によつて生成したエステルからなる群から選ばれる安定剤とかなる無氣性密封用組成物。

13. 更に粘度増加成分を含む方 12 項に記載の密封用組成物。

14. 粘度増加成分が炭素原子数 3 6 ~ 5 4 の二量体のおよび三量体の脂肪族有機酸およびこれらの混合物からなる群から選ばれる方 13 項に記載の密封用組成物。

15. 単量体および酸酸の重量を規準として約 10 %までの水を更に含む方 12 項に記載の密封用組成物。

16. 空気中で保存性が長くおよび 2 つの表面に挿

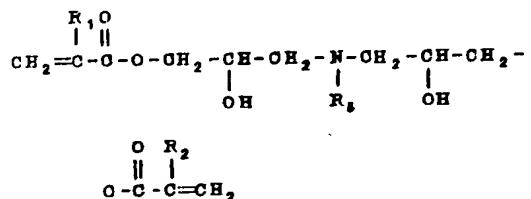


(ただし R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は水素および低級アルキル基からなる群から選ばれ R<sub>3</sub> は低級アルキル基である) を有する単量体と；

アクリル酸および低級アルキルアクリル酸からなる群から選ばれる酸の少なくとも 1 当量と；空気を排除した場合において 2 つの表面間に挿された該単量体の重合を開始させるのに十分な分量の t - プチルパーオンゾエート；該組成物のゲル化を空気中で温度 48.89 °C (120 °F) において少なくとも 10 日間防止するのに十分な分量のピロガロール；1 時間より短い指固定時間を生ずるのに十分な分量の N - アミノ

ロダニン；メタクリル酸および低級アルカノルのエステル；および炭素原子数が3~6の二量体および三量体の脂肪族有機酸およびこれらの混合物からなる群から選ばれる粘度増加成分；とからなる縫気性密封用組成物。

17.  $R_1$  および  $R_2$  がメチル基であり  $R_3$  がイソプロピル基である方16項に記載の密封用組成物。
18. 酸がメタクリル酸である方17項に記載の密封用組成物。
19. 空気中で保存性が長くおよび2つの表面に挿まれた場合に重合する能力を有すると共に下記の化学構造式：



(ただし  $R_1$  および  $R_2$  は水素および低級アルキル基からなる群から選ばれ  $R_3$  は低級アルキル

22. イニシエーターが  $\alpha$ -ブチルバーベンゾエートである方21項に記載の密封組成物。
23. 促進剤が  $N$ -アミノロダニンである方22項に記載の密封用組成物。
24.  $R_1$  および  $R_2$  がメチルであり  $R_3$  がイソプロピルである方23項に記載の密封用組成物。

特開 昭47-43043(3)  
基である)を有する単量体と；該単量体の1当量に対してビニル有機酸の少なくとも1当量と；空気が排除された2つの表面間に挿まれた該単量体の重合を起すのに十分な分量の $\alpha$ -ブチルバーベンゾエート、 $\alpha$ -ブチルパーアセテートおよび $\alpha$ -ブチルジパーアセテートからなる群から選ばれるイニシエーターと；空気中ににおいて48.89℃(120°F)の温度で少なくとも10日間該組成物のゲル化を十分に防止し得る分量のトリヒドロキシベンゼン抑制剤と；1時間より短い指固定時間を生ずるのに十分な分量のベンズヒトラジトおよび $N$ -アミノロダニンからなる群から選ばれる促進剤と；および単量体プラスビニル有機酸の重量の約10%の分量の水とからなる縫気性密封用組成物。

20. ビニル有機酸がアクリル酸および低級アルキルアクリル酸からなる群から選ばれる方19項に記載の密封用組成物。
21. 抑制剤がピロガロールである方20項に記載の密封用組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

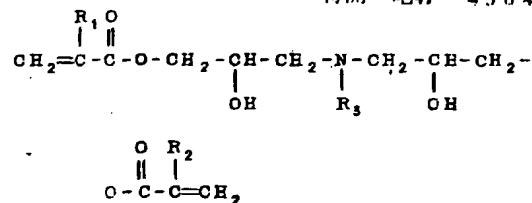
本発明は縫気性密封用組成物に関するものであり詳細には新規な単量体を基礎とした改良された縫気性密封用組成物に関するものである。

縫気性密封用組成物なる語は空気中にいて久しく貯蔵し得る特性と共に空気が存在しない場合において、2つの表面の間にそれが挿まれた場合に重合する能力を有する組成物を称するのである。かかる組成物を調製する場合において空気中ににおける安定性あるいは貯蔵性と空気を排除した場合に急速に硬化し且つ強韌な結合物を形成する能力との間のバランスをとることが重要である。加うるにそれぞれの縫気性密封用組成物は特定な用途に適合しなくてはならない。たとえば成る用途の場合には密封剤が硬化する前に封じた部分から逸散しないために高粘度であることが必要である。また成る用途の場合には出来るだけ大きい強度が必要であり又他の用途の場合には密封物を破り易くするために強度が少ないとが望ましい。縫気性密封用組成物の代表的な用途にはボルトおよび

ナットの密封、ペアリングの接着、水圧部分の密封等がある。橡気性密封用組成物はしばしばロックワッシャーのような機械的締め付け部分の安価な代用物となる。

本発明の橡気性密封用組成物は1969年9月24日付米国特許第860,786号明細書に記載された一般的なクラスの単量体を使用することを基礎としている。本発明の橡気性密封用組成物は5つの基礎的要素からなつていて、すなわち：(1)単量体；(2)単量体の1当量に対して少なくとも1当量のビニル有機酸；(3)反応開始剤；(4)抑制剤；および(5)促進剤からなる。上記のビニル有機酸は別の要素と考えるよりもむしろ単量体の一部と考えるべきである。その理由はそれが本発明で使用される単量体と反応してアミン塩を形成するからである。

本発明の橡気性密封用組成物を製造するために用いられる単量体は以下の一般化学構造式：



(ただしR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素および低級アルキル基からなる群から選ばれたものでありR<sub>3</sub>は低級アルキル、低級ヒドロキシアルキル、シアノおよび低級シアノアルキル基である)を有する。

ここに使用された低級アルキルなる點は1～6個の炭素原子を有するアルキル基を称する。ここに述べた単量体の利点は高度の極性を發揮するヒドロキシル基の存在である。この極性の存在にもとづき金属の結合に使用された場合に該結合は非常に強力となるのである。

本発明の組成物に使用し得る重合開始剤には2-アチルパーケンゾエート、セ-アチルパーアセテート、およびジ-セ-アチルジパーエタレートがある。上記の重合開始剤は空気を排除した際に

11

2つの表面間にある単量体の重合を起すために十分な分量で存在していなければならぬ。

本発明において使用される単量体は比較的容易に重合するが故に、高度に有効な抑制剤を使用しなければならない。トリヒドロキシベンゼンが適当な抑制剤であることが判明しておりそしてこのものが空気中で温度48.89℃(120°F)で少なくとも10日間該組成物のゲル化を防止するのに十分な分量で存在しなければならない。

最後に本発明の橡気性密封用組成物は促進剤としてベンズヒドラジドおよびN-アミノロガニンからなる群から選ばれる促進剤を含有している。この促進剤は1時間以下の「指固定時間(finger-tight time)」を生ぜしめるのに十分な分量で存在していなくてはならぬ。ここに謂う「指固定時間」を測定するには該橡気性密封用組成物を絞製のボルトとナットとの間に施しそのナットが手で回転し得なくなる程度にその密封組成物が重合するのに要する時間の長さを決定するのである。

密封用組成物の各種の成分の量的割合を調整す

12

ることによつてその強度、硬化時間および粘度の特性の各種のものが得られる。したがつて色々な特性を有する密封用組成物の完全な1系列を形成することが可能である。

本発明の前述した密封用組成物の基本成分に加えて、多數の付加成分[ここで調節剤(adjusters)と称する]を使用して所望の強度および粘度の各種の特性のものを製造し得る。

本発明の組成物の全體の安定性は、アクリル酸あるいは低級アルキルアクリル酸と低級アルカノールとを反応させて調製したエステルからなる群から選ばれた調節安定剤を使用することにより、結合力を減少せしめながら該減少と同時に改善される。このような安定剤の例としてはメチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、および2-エチルヘキシルメタクリレートがあるが後者が特に適当である。

該組成物の粘度を高める必要がある場合には粘度増加調節剤を使用するとよい。二量体および三量体脂肪族有機酸で炭素原子数が3.5～5.4のも

18

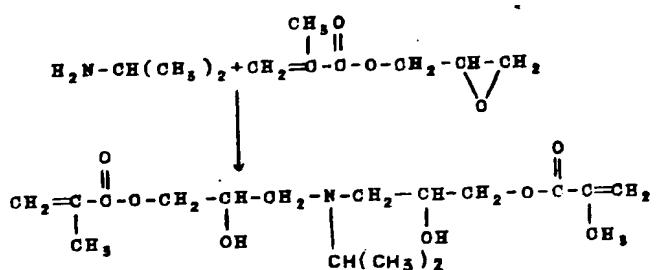
14

のが特に優秀な粘度増加安定剤であることが見出された。二量体酸および三量体酸の割合を調節することにより粘度増加の効果を加減し得る。適当な二量体酸および三量体酸はエメリーランドストリース (Emery Industries, Inc., Cincinnati, Ohio) から「エムポルダイマー・エンドトリマーアシド (Empol Dimer and Trimer Acids)」なる商標名で市販されているものである。

もし非常に強く粘度を増加させたい場合にはポリメリック粘度増加調節剤を使用し得る。このようなポリメリック粘度増加調節剤にはポリビニルアセテートおよびポリメチルメタクリレートのような普通の有機増稠剤がある。ポリビニルアセテートの適当なものにはモンサント社 (Monsanto Co., St. Louis, Mo.) からゲルバ (Gelva) と云う商標名で各種の分子量のものが市販されている。ポリメチルメタクリレートの適当なものにはロームエンドハース社 (Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pennsylvania) からアクリロイド K-120H (Acryloid K-120H) と云う商標名

15

特に好適な単量体は 1 モルのイソプロピルアミンと 2 モルのグリシンジルメタクリレートとを反応させて調製される。次の反応式によつて単量体が生成する。



本発明の締気性密封用組成物の製造に使用される単量体の分量は、他の成分の量と共に最終製品たる組成物の所期する特性によつて決定される。しかしながら一般的に謂つて、本発明によつて製造される組成物はその組成物全体の重量を基準として約 5 ~ 80% の単量体、好適には約 45% までの単量体を含有しなくてはならぬ。

ビニル有機酸はアミン塩を生成するために単量体の 1 当量に対して該酸の少なくとも 1 当量に等

特開 昭47-43043 (5)  
で市販されている。これらは粘度増加調節剤の使用に當り注意を要することはそれらが一般の組成物の安定性に対し逆効果を与えることがある点である。

本発明の組成物に使用され得る他の群の調節剤は低級 ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ) アルカノールがある。これのうち無水エタノールが適當である。これらの低級アルカノールは該組成物を希釈し弱める一方粘度を低いままで保つ。

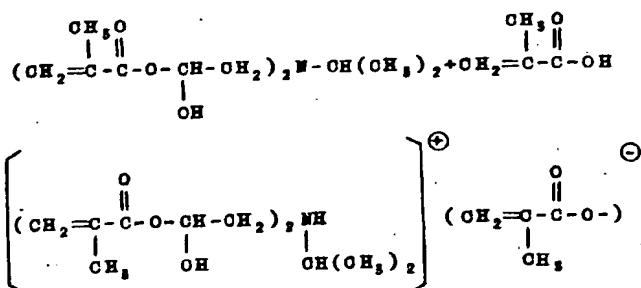
驚くべきことには、本発明の締気性密封用組成物の指固定時間は該組成物に少許の水を添加することによつて可なり短縮されるが一方それと同時に強い結合力が得られる。一般的にいつて使用される水の量は該組成物に使用したビニル有機酸と単量体とを合算した重量の約 10% を超えないようにならねばである。

本発明の組成物に使用される好適な単量体は低級アルキルアミンの誘導体である。即ち  $R_3\text{NH}$  は低級アルキル基である。

本発明によつて製造される組成物に使用し得る

16

しい量が存在していなければならぬ。少なくともビニル有機酸の 1 部が単量体と反応してアミン塩を生成するのであるから該酸は単量体そのものの一部と考えて差支ない。しかし本発明を論議する場合には単量体およびビニル有機酸を別々の成分として取扱うこととする。特に適当なビニル有機酸はメタクリル酸であつてこのものは適当な単量体と反応し下記のアミン塩を生成する。



ビニル有機酸の過剰量が存在することが望ましい。製品を最適にするためには単量体の 1 モル毎に少なくとも約 4 モルのビニル有機酸が使用されるけれども、過剰なビニル有機酸の分量が絶対に必要

17

なわけではない。メタクリル酸が適当な单量体と共に使用される場合には单量体の重量と等しいメタクリル酸の分量を添加することによつて好結果が得られる。しかし或る場合においてはメタクリル酸が更にもつと過剰なことが組成物を安定にするために望ましいのである。さらに单量体の1モルに対しビニル有機酸の6モル或いはそれ以上を使用して成功するのである。

安定であつてしかも空気を排除した場合に強靭な結合を形成し得る密封用組成物を製造するため上記の单量体に連関して適当な重合開始剤を使用することは重要である。有機ヒドロ過酸化物に属するものは余りに活性で不安定な組成物を生成する。一方過酸化物の或るものは活性が不十分で硬化を起さない。今までのところ適当な化合物と見做されているものには $\alpha$ -ブチルパーアセテート、 $\beta$ -ブチルシバーフタレートおよび $\alpha$ -ブチルパーエンジエートがあるがこのうち $\alpha$ -ブチルパーエンジエートが最も好適である。既に述べた如く使用される重合開始剤の分量は空気が排

## 19

地中で48.89°C(120°F)で10日間放置した場合において該組成物のゲル化を防止するのに十分な分量で存在する必要がある。これらの試験は「老化促進」試験であつて、該組成物の貯蔵性の指標を示すものである。嫌気性密封用組成物に対するこの老化促進試験は米国陸軍仕様書MIL-B-22475DおよびMIL-R-46082A(MR)において承認されている。さらに必要な抑制剤の分量は組成物中に存在する他の成分の割合によつて決定される。一般的には必要な抑制剤の分量は单量体の分量が減ずるに従つて減ずる。しかし抑制剤の減少は单量体の減少と比例するわけではない。一般的には全体の組成物の重量を標準として約0.1~1.0%、最適には約0.2~0.5%の抑制剤を使用すると適当な安定性を有する組成物を製造し得る。

更に又急速な硬化を起し易くするために本発明の組成物に促進剤を添加する必要がある。本発明の目的に対しては1時間以下の「指固定時間」を招来するように硬化速度を定める必要がある。実

験された時に2つの表面間に在る单量体の重合を開始させるのに十分なものでなくてはならない。しかし重合開始剤は不安定を招来するほど多量に存在してはならない。それぞれの組成物によつて重合開始剤の最適分量は異なるけれども一般的にいつて密封用組成物の全体の重量を基準として開始剤が約1~3%存在するようすべきである。更に一般的に下記の如く開いて得る。即ち適当な硬化を得るために組成物中の单量体が少なくなるに従つて重合開始剤の分量を増加させる必要がある。

本発明の組成物の貯蔵性を保持するために抑制剤を使用する必要がある。本発明で使用する单量体は高度に反応的であるから、抑制剤も又高度反応的なものを使用する必要がある。そこで多くの普通の抑制剤たとえばヒドロキノン、p-メトキシフェノールおよびキノンは不適当である。本発明で使用して適当な抑制剤としてはトリヒドロキシベンゼンがあるが最も適当なものはビロガロールである。該抑制剤は該組成物を空气中において

## 20

験によるとベンズヒドラジドおよび $\alpha$ -アミノロドニンが適当な促進剤であるがこのうち $\alpha$ -アミノロドニンが好適である。必要量は組成物中の他の成分によつて変わるけれども、一般的には組成物の重量を標準として約0.05~0.2%、最適には約0.10~0.15%の促進剤を使用する必要がある。

前述の通りここで「調節剤」と称した各種の成分を使用して粘度、強度および硬化速度を制御し得る。一般に調節剤は安定度又は硬化能力に対する効果が少ないので使用する調節剤の分量は臨界的ではない。しかし適当に使用し得る調節剤の分量に関してある程度まで一般的な記載をなし得る。

安定調節剤即ちアクリル酸或いは低アルキルアクリル酸と低級アルカノールとを反応させて得られたエステル類については、使用する分量は組成物全体の0~60%でよろしい。

組成物の粘度を増加させるのに特に有効であるが安定効果は殆ど無い調節剤の他の群には3~5の炭素原子数を有する二量体および三量体脂

## 21

防錆有機酸がある。これらの酸は組成物全体の重量を規準として約60%まで使用され得る。

非常に粘稠な組成物が必要な場合には前述した通り普通のポリメリック粘度増加剤たとえばポリメチルメタクリレートおよびポリビニルアセテートの比較的少量を用い得る。これらの普通の粘度増加剤は10%の量まで使用され得るが最適なのは組成物の重量を規準として5%以上の分量を使用しないのがよい。これ以上の量を使用すると組成物全体の安定度を損なう場合がある。

他の群の調節剤で粘度を増加しないで組成物の強度を有效地に希釈したり減じたりするものに低級アルカノールがあるがこのうちエタノールが特に最適である。この場合にも使用量は臨界的ではない。そしてこれらの低級アルカノールは組成物全体の重量を規準として25%までの分量で使用され得る。

以下の諸例は本発明を例示するためのものであるがこれに限定するものではない。

#### 例 1

28

けて反応器に添加するがその間その内容を静かに攪拌する。反応器中の温度を30℃以下に保つために十分な割合でウォータージャケットを通じて冷水を送る。攪拌と冷却とを24時間行いそれからその内容物を反応器から取り出してプラスチックのピンに詰める。このピンを30℃以下に保つたウォーターベス上に置き4日間放置する。それからそのピンをウォーターベスからとり出して9日間室温に放置すると生成物は非常に明るい琥珀色の粘稠な単量体である。

#### 例 2

例1のくりかえしであるがイソプロピルアミンの代りに8.436g(18.6ml)のローブチルアミンを使用した。反応は前記同様に行なわれるがローブチルアミンは揮発性が少ないのでイソプロピルアミンより取扱が容易である。しかしローブチルアミンはイソプロピルアミンより高価であるので経済的観点からすれば望ましくない。

#### 例 3

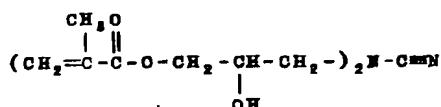
例1のくりかえしであるがイソプロピルアミン

本発明の嫌気性密封用組成物を製造するために調製するに当り、  
使用される単量体をウォータージャケット(water jacket)を有し且つ閉じたボックス(box)を装備するガラス製の反応器を用いた。そのボックスにはガラス製のプロペラシャフトが通じていてそのシャフトの端にガラス製の攪拌用プロペラが着装してある。シャフトは反応器の外部にあるモーターに直結している。反応器に東洋設計押入口と有栓出入口とが付してある。ガラス製容器が反応器の上部に設置されそしてその容器はプラスチック製のバルブを有するプラスチックの導管で反応器に接続しガラス容器から反応器への溶液の流れを制御するようになつてある。この装置の系は密閉されているから圧力平衡用導管がガラス容器と反応器とを連結してガラス容器から液体が流動し得るよう両者間の圧力を平衡に保つている。

グリシジルメタクリレートの32.727g(72.15ml)を反応器に入れさらに6.8039g(15.15ml)のイソプロピルアミンをガラス容器に入れる。イソプロピルアミンを1時間か

24

の代りに7.711g(10.71ml)のシアナミドを使用した。シアナミドは固体であるから、これを少部分にわけて1時間以上にわたつて有栓出入口から反応器に添加する。反応は例1で述べた反応と類似した仕方で進行し下記の化学構造式を有する生成物が得られる。



#### 例 4

例1に従つて調製された単量体の42gを0.1134g(4ounce)のポリエチレン製ボトル中に置く。イソプロピルアミンの0.8gを徐々にこの単量体に添加しその単量体を振盪機にかけて約8時間振盪し一夜放置した。このボトルを炉上に置き82.22℃(180°F)に1時間保つ。しかる後にそのボトルを冷水に浸して室温にまで冷した。イソプロピルアミンの少量を添加する理由はグリシジルメタクリレートは揮発であるから

26

この残留物を除去するためである。单量体の粘度も又増加する。4.2 g のメタクリレート酸 (methacrylate acid) を单量体に添加しその混合物をしばらく振盪して両者をよく混合させアミン塩を生成させた。このメタクリル酸は单量体の1モル当たりメタクリル酸約4モルの割合で存在していた。

次に1.6 g の変性無水エタノールを添加しボトルをしばらく振盪した。このエタノールは「アンヒドラスジエイソル (Anhydrous Jaysol)」なる商標名でエンジョイ社 (Enjoy Corp.) から市販されている。ピロガロールの0.5 g およびN-アミノロダニンの0.13 g を上記混合物に添加しそれを振盪機にかけて1時間振盪しこれらの材料を溶解させた。最後に $\gamma$ -ブチルパーセンゾエートの1.5 g を添加しこの混合物を更に1時間振盪しすべての材料が確実に溶解するようとした。

この組成物は20分の「指固定」時間をもつことが分明し、この組成物で接着したナットおよびボルトは24時間放置後において299, 49 (

27

#### 例 5

例1に従つて調製された32.5 g の单量体を113 g 容(4オンス)のポリエチレン製ボトル中に盛く。それに0.65 g のイソプロピルアミンを添加した。この混合物を8時間振盪し一夜放置し、82.22°C (180°F) に加熱し、前述の通りに冷却した。この場合においても单量体の粘度の増加が認められた。次に32.5 g のメタクリル酸を单量体に添加し、その混合物をしばらく振盪した。

次に35 g のエチルヘキシルメタクリレートを添加しこれをしばらく振盪した。それから0.4 g ピロガロールおよび0.13 g のN-アミノロダニンを添加しこれを振盪機にかけて1時間振盪しこれらの成分を溶解させた。最後に1.8 g の $\gamma$ -ブチルパーセンゾエートを添加しこの混合物を再び振盪した。

この組成物を試験した結果この組成物は15分の指固定時間をもつことが分明し、ボルト、ナットによる24時間放置後の粘度は161.26

特開 昭47-43043 (8)  
cm-lbs) [260 (インチ-ポンド)] の破壊トルク (breaking torque) (強さ) を示した。

この組成物は82°Cで1時間炉中においても、89°C (120°F) に10日間炉中に置いてもゲル化の徵候を示さなかつた。

28

(cm-lbs) [140 inch pounds] であることが分明した。この組成物の粘度はブルックフィールド粘度計で室温で測定して21 cp である。この組成物は空气中で82°Cで1時間および89°C (120°F) で10日間安定であつた。

#### 例 6

例1に従つて調製された单量体の34 g を113 g 容のポリエチレン製ボトル中に盛き0.68 g のイソプロピルアミンと混合した。この混合物を8時間振盪し、一夜放置し、82.22°C (180°F) に加熱ししきる後に例4における如く冷却した。この処理により粘度が著しく増加する。メタクリル酸の34 g を添加しこの混合物をしばらく振盪した。

エチルヘキシルメタクリレートの1.6 g を单量体に対して添加しその混合物をしばらく振盪した。0.4 g のピロガロールおよび0.13 g のN-アミノロダニンを添加し、その混合物を振盪機にかけて1時間振盪した。組成物の粘度を増加するため1.6 g のエムボールダイマーAシド102

29

4 ( Empol Dimer Acid 1024 ) [ 本品はオハイオ州シンシナチ市のエメリーラインダストリーズ社から市販されている ] を添加する。このものはその約 7.5% が  $C_{5,6}$  の脂肪族二塩基酸で 2.5% が  $C_{5,6}$  の脂肪族三塩基酸から成っている。上記の三塩基酸はその分子量がおよそ 5.6.5 であり三塩基酸の分子量はおよそ 8.5.0 である。この混合物を振盪機にかけて半時間振盪すると粘度が著しく増加する。最後に 1.8 g の 1-ブチルベンゾエートを添加し再びそれを振盪した。

この組成物の指固定時間は 1.5 分であり、2.4 時間後の強度は 190.06 ( mm - kg ) ( 165 inch-pounds ) であつた。組成物の粘度は室温で 170 cp であつた。この組成物は 8.2°C で 1 時間、4.8.8.9°C ( 120°F ) で 10 日間安定であつた。

#### 例 7

例 1 に従つて調製された単量体の 1.6 g を 1.1 3 ml 容のポリエチレン製ボトル中に置き 0.16 g のイソプロピルアミンと混合した。この組成物

#### 8.1

0. inch pounds ) であつた。この組成物の粘度は 130.0 cp であり、この組成物は 8.2°C で 1 時間、4.8.8.9°C ( 120°F ) で 10 日間安定であつた。

#### 例 8

単量体の 5 g を 1.13 ml 容のポリエチレン製ボトル中に置き 0.1 g のイソプロピルアミンと混合した。この混合物を 8 時間振盪し一夜放置し 8.2.2.2°C ( 180°F ) に加熱し、例 4 と同様にして冷却した。単量体の粘度の増加が認められる。この単量体にメタクリル酸の 5 g を添加ししばらく振盪した。

エチルヘキシルメタクリレートの 3.5 g を単量体およびメタクリル酸に混合しそれをしばらく振盪し、それからビロガロールの 0.2 g および N-アミノロダニンの 0.13 g を添加し半時間振盪した。エムポールダイマー・アシド 1024 の 5.5 g を添加し再びそれを半時間振盪した。最後に 1-ブチルベンゾエートの 2.8 g を添加して組成物の製造を完了した。

#### 8.8

特開昭47-43043 (9) を 8 時間振盪してから一夜放置し、8.2.2.2°C ( 180°F ) に加熱し、例 4 におけると同様に冷却する。単量体の粘度の増加が認められた。この単量体にメタクリル酸の 1.6 g を添加しこの混合物をしばらく振盪した。

次に 2-エチルヘキシルメタクリレートの 8 g を添加し、その組成物をしばらく振盪し、0.5 g のビロガロールおよび 0.13 g の N-アミノロダニンを添加し、その混合物を振盪機にかけて半時間振盪した。前例で述べた通りのエムポールダイマー・アシド 1024 の 1.0 g を添加し、更にエムポールダイマー・アシド 1041 の 5.0 g を添加し、この混合物を半時間振盪した。エムポールダイマー・アシド 1041 はエムポールダイマー・アシド 1024 と類似したものであるがこの方がその三塩基酸の割合が多くしたがつて粘弹性が高いのである。最後に 1-ブチルベンゾエートの 2.2 g を添加しそれをさらに半時間振盪した。

この組成物はその指固定時間 2.5 分を示し 2.4 時間後のトーカ強度は 46.07 ( mm - kg ) ( 4

#### 8.2

この組成物は指固定時間 3.5 分を示し 2.4 時間後のトーカ強度は 17.27 ( mm - kg ) ( 15 inch-pounds ) である。単量体の分量が少ないのでこの組成物は容易に破り得る密封物を形成するよう強度を低くしてある。この組成物の粘度は 120 cps であり、8.2°C で 1 時間、4.8.8.9°C ( 120°F ) で 10 日間安定であつた。

#### 例 9

例 1 において調製された単量体の 4.0 g を 1.1 3 ml 容のポリエチレン製のボトル中に置き 0.4 g のイソプロピルアミンと混合した。この混合物を 8 時間振盪し一夜放置し 8.2.2.2°C ( 180°F ) に加熱し更に例 4 の通りに冷却した。5.0.0.0.0 の平均分子量を有するポリビニルアセテートの 4.5 g および 1.5.0.0.0.0 の平均分子量を有するポリビニルアセテートの 0.5 g をメタクリル酸の 4.0 g に添加し、この混合物を振盪機にかけて 3 時間振盪した。上記のポリビニルアセテートはミズリー州セントルイス市モンサン社からゲルバ - 100 ( Gelva-v-100 ) およ

びケルバV-800 (Oelva V-800) の商標名で販売されている。これは数字の順序に従い数字の小さい方が低い方の分子量および数字の大きい方が高い方の分子量をもつている。

单量体とイソプロピルアミンとの混合物に上記のメタクリル酸のポリビニルアセテート溶液を添加しこれをしばらく振盪した。「アンヒドラスジエイソル」の1.2gを添加しその混合物をしばらく振盪し、さらにピロガロールの0.5gおよびN-アミノロダニンの0.13gを添加しそれを半時間振盪した。最後にt-ブチルベンゾエートの1.8gおよび水の3.0gを添加しその組成物を最後に半時間振盪した。この組成物は指固定時間7分を示し24時間後のトルク強度は195.82 (cm-kg) (170 inch-pounds) であり、粘度は1070 cp であつた。この組成物は82℃で1時間、48.89℃(120°F)で10日間安定であつた。

#### 例10

例1において調製された单量体の4.0gを11

#### 85

1.2、方法Aに規定された試験法によつて静的セン断強さを試験した。この試験において、該組成物は1-1/4時間後に231.7 kg/cm<sup>2</sup>(3310 psi)の非常に高い静的セン断強さを示した。24時間後のセン断強さが234.4 kg/cm<sup>2</sup>(3348 psi)であることから組成物の硬化は実際上1-1/4時間後に完了していることを示す。

#### 例11

例1において調製された单量体の37.5gを113g容のポリエチレン製のボトル中に置きメタクリル酸の37.5gと混合してしばらく振盪した。ピロガロールの0.5gおよびN-アミノロダニンの0.13gを上記单量体およびメタクリル酸に添加しこの混合物を半時間振盪してピロガロールとN-アミノロダニンとを溶解し、アクリロイドK-120N (Acryloid K-120N) (ペンシルバニア州フィラデルフィア市ロームエンドハース社製の市販のポリメチルメタクリレート)の3.5gを添加し、その混合物を3時間振盪した。アクリロイドを添加すると粘度が非常に

特開昭47-43043 (10)  
3gのポリエチレン製のボトル中に直径1.2gのイソプロピルアミンと混合した。例4の操作の通りに振盪し、加热し、冷却した。メタクリル酸の5.5gをこれに添加しそれをしばらく振盪した。この分量のメタクリル酸は单量体1モル当たり約5.5モルの酸に相当する。

ピロガロールの0.5gおよびN-アミノロダニンの0.13gを添加し半時間振盪した。それから水の0.5gおよびt-ブチルベンゾエートの1.5gを添加し、この混合物を半時間振盪した。

この組成物は5分と云う著しく速かな指固定時間を示すと同時に24時間後のトルク強度も253.41 (cm-kg) (220 inch-pounds) であつて非常に高い。強度がこのように高く硬化が速かであるにも拘らずこの組成物は82℃で1時間、48.89℃(120°F)で10日間安定であつた。

この組成物については更に陸軍仕様書MIL-R-46082A (MR) セクション4.6.2.

#### 86

増加する。

エタノールの21.2gを添加しこれをしばらく振盪し、t-ブチルベンゾエートの2.2gを添加しかかる後にこの組成物を半時間振盪した。

この組成物を試験した結果その指固定時間が22分で、24時間後の強度は276.45 (cm-kg) (240 inch-pounds) であり、組成物の粘度は1950 cp であつた。この組成物は82℃で1時間、48.89℃(120°F)で10日間安定であつた。

本発明の真の精神と範囲とから逸脱しない限り明らかに当業熟練者にとつてはこれまでに述べてきた本発明を種々に変化させ得るであろう。

5.添附書類の目録	(1) 明細書	1通
	(2) <del>明細書</del>	<del>1通</del>
	(3) 委任状及訳文	各1通
	(4) 優先権証明及訳文	各1通
	(5) <del>出願書類等</del>	<del>1通</del>
	(6)	通

## 6.前記以外の発明者、特許出願人および代理人

(1)発明者

住所

なし

氏名

(2)特許出願人

住所(居所)

氏名(名称)

代表者

なし

国籍

(3)代理人

住所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 電話(代)211-5741  
氏名(2977)弁理士 伊藤堅太郎 同(6000)弁理士 熊倉 同(6254)弁理士 山本 

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**